

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-308744

(43)Date of publication of application : 04.11.1994

(51)Int.Cl. G03G 5/05
G03G 5/06

(21)Application number : 05-099953

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.04.1993

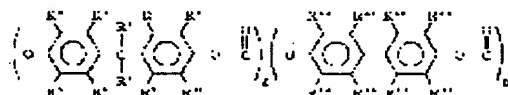
(72)Inventor : HAYASHIDA SHIGERU
MORISHITA YOSHII
AKIMOTO TAKAYUKI
ITAGAKI MIKIO
MATSUI MEGUMI
ENDO KEIICHI

(54) COATING FLUID FOR CHARGE TRANSFER LAYER AND ELECTROPHOTOGRAPHIC RECEPTOR USING SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrophotographic receptor not requiring a halogen- containing solvent for the coating fluid for the electric charge transfer layer and superior in the quality of a copied image.

CONSTITUTION: The coating fluid for the charge transfer layer is characterized by containing a polycarbonate resin having repeating structural units represented by the formula in which each of R1 and R2 is alkyl or the like; each of R3-R18 is H, alkyl or the like; and each of k and m is an integer selected to as to control k/m to 1-10. The electrophotographic receptor is characterized by being manufactured by use of this coating fluid.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成6年(1994)11月4日

審査請求 未請求 請求項の数 9 O.L. (全 24 頁)

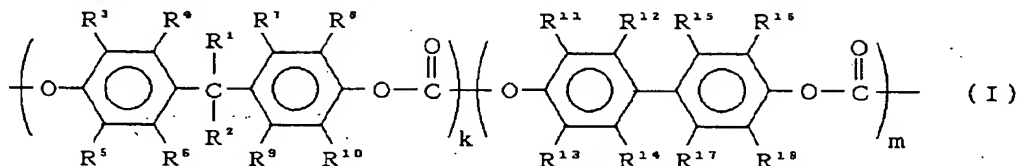
[最終頁に続く](#)

【化1】

中、 R^1 及び R^2 はアルキル基等、 $R^3 \sim R^m$ は水素原子、アルキル基等を表し、 k 及び m は、 k/m が $1 \sim 10$ となるように選択された正の整数である。

【請求項 1】 一般式 (I)

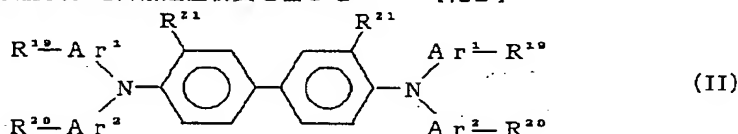
*



※荷輸送層用塗液。

【請求項3】 非ハロゲン系溶剤が環状ケトン、環状エーテルまたは環状アミンである請求項2記載の電荷輸送層用塗液。

【請求項4】 電荷輸送性物質が、一般式（II）
【化2】



を有する混晶である請求項7記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電荷輸送層用塗液及び該塗液を用いて作製した電荷輸送層を有する電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】有機光導電性化合物を使用した電子写真感光体は、可とう性、軽量性、表面平滑性、価格などの点において有利であることから、最近、広く研究されている。その中でも、光吸収により電荷担体を生成する電荷発生層と、生成した電荷担体を電界により輸送する電荷輸送層を設けた機能分離型電子写真感光体は、従来、有機光導電性化合物を使用した電子写真感光体の大きな欠点であった光応答性、感度などを大幅に向上させることができるため、最近、急速な進歩を遂げつつある。

【0003】これらの機能分離型有機電子写真感光体は、カールソン法による電子写真装置（プリンター、複写機等）に搭載されて使用される。

【0004】しかしながら、最近、複写機、レーザービームプリンタ等の電子写真装置で得られる印刷画像の高画質化及び電子写真装置の小型化による印刷速度の高速化により、電子写真感光体には、得られる印刷画像の高画質化及び速い光応答性が益々強く要求されるようになってきている。

【0005】従来、電子写真感光体の電荷輸送層のバインダー樹脂としては、透明性、機械的強度の点から下記構造式で示されるビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂が最も一般的に利用されている。

【請求項５】導電性支持体上に電荷発生層及び電荷輸送層を有する電子写真感光体において、電荷輸送層が請求項１、２、３又は４記載の電荷輸送層用塗液を用いて形成した電荷輸送層である電子写真感光体。

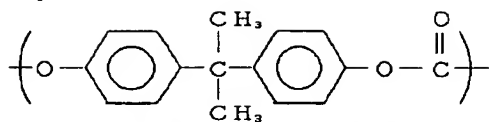
【請求項6】 電荷発生層が電荷発生物質として、フタロシアニンを含む電荷発生層である請求項5記載の電子写真感光体。

【請求項7】 フタロシアニンがチタニルフタロシアニンと塩素化インジウムフタロシアニンを含む混晶である請求項6記載の電子写真感光体。

【請求項8】 フタロシアニンが、Cu K α のX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2$ 度）が7.5度、22.5度、24.3度、25.3度及び28.6度に主な回折ピークを有する混晶である請求項7記載の電子写真感光体。

【請求項9】 フタロシアニンが、Cu K α のX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）が 7.5° 、 24.2° 及び 27.3° に主な回折ピーク

【化3】

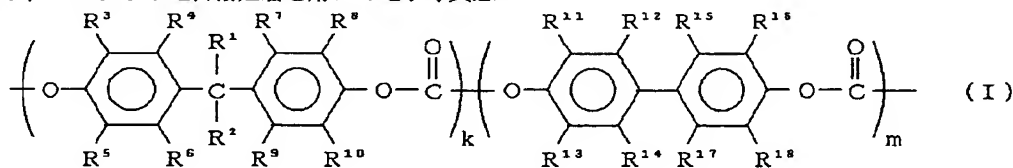


【0006】電荷輸送層用組成物は、電荷輸送性物質、バインダー樹脂であるビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂及び可塑剤、流動性付与剤、ピンホール制御剤等の必要に応じて使用される添加剤を溶剤に均一に溶解又は分散させて調製される。

【0007】しかし、ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂は、上記した構造からも分かるように溶解性に劣るため、塩化メチレン、1,2-ジクロロメタン、1,1,2-トリクロロエタン等のハロゲン系溶剤単独あるいはそれらの混合又はハロゲン系溶剤と非ハロゲン系の混合溶剤を用いているのが実情である。

【0008】また、高速光応答性を得るためには、電荷輸送層中の電荷輸送性物質を増加させるのが一般的である。

【0009】電荷輸送性物質を増量した電荷輸送層用塗液では電荷輸送性物質とビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂が均一に溶解しているが、これを乾燥し、溶剤を除去して形成した固相状態の電荷輸送層では、電荷輸送性物質とビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂が相分離し、塗膜が形態的にも組成的にも不均一となる傾向があり、このような電荷輸送層を用いて電子写真感*



【式中、R¹及びR²はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷及びR¹⁸はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアリール基を表し、k及びmは正の整数であって、k/mが1~10となるように選択される】で示される繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂を1種以上及び電荷輸送性物質を含む電荷輸送層用塗液及びこの塗液を用いて形成した電荷輸送層を有する電子写真感光体に関する。

【0013】以下、本発明について詳述する。本発明に用いられる前記一般式(I)で示される繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフで測定したポリスチレン換算重量平均分子量M_wが20,000~400,000であることが好ましく、35,000~100,000であることがより好ましい。分子量が20,000未満であると、電荷輸送層の耐摩耗性が低下する傾向があ

* 光体の形成を行うと、使用時の初期から、かぶり、黒点、白抜け等の画像欠陥を生じ、高速光応答性と高画質を満足する電子写真感光体を得ることができないのが実情である。また、近年、地球環境保護の観点から、オゾン層を破壊するフロン全廃、地下水を汚染するハロゲン系溶剤の規制が強まり、電荷輸送層用塗液の溶剤として非ハロゲン溶剤の使用が必須となりつつある。しかしながら、ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂は非ハロゲン溶剤に対する溶解性が悪く、さらに、電荷輸送性物質として一般に用いられているヒドラゾン化合物やベンジジン化合物も非ハロゲン溶剤に対し溶解性が悪い。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点を解消し、環境保護の立場からハロゲン系溶剤を必要とせず、かつ印刷画像の高画質化及び速い光応答性に優れた電荷輸送層用塗液及び該塗液を用いて作製した電子写真感光体を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、電荷輸送層用塗液に特定の繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂を用いることによって上記の目的を達成したものである。

【0012】すなわち、本発明は、一般式(I)

【化4】

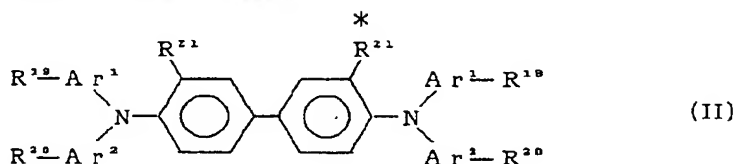
り、400,000を超えると、均一な膜厚形成が困難になる傾向がある。

【0014】前記一般式(I)中の各記号の定義中、ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子等が挙げられ、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、tert-ブチル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。また、アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0015】また、前記一般式(I)における共重合体組成比k/mは、1~10となるように選択され、4~9であるのが好ましい。共重合体組成比k/mが1未満であっても、10を超えても、樹脂が剛直になり、溶剤に溶解し難くなる。

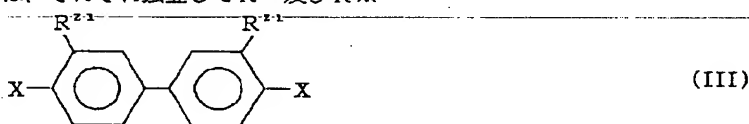
【0016】本発明の電荷輸送層用塗液は、電荷輸送性物質を含有する。電荷輸送性物質としては、公知のものをを用いることができるが、一般式(II)で表わされる含フッ素N、N、N'、N'-テトラアリールベンジジン

誘導体が、非ハロゲン系溶剤に対し溶解性が優れる点から好ましい。 *【化5】



〔ただし、式中 R^{19} 、 R^{20} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、フルオロアルキル基又はフルオロアルコキシ基を表わし、 R^{19} 及び R^{20} のうち少なくとも一方は、フルオロアルキル基又はフルオロアルコキシ基であり、2個の R^{21} は、それぞれ独立して水素原子又はアルキル基を表わし、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立して R^{19} 及び R^{20} 以外の置換基を有してもよいアリール基を表わす〕。

【0017】一般式(II)で表わされる含フッ素N、N、N'、N'-テトラアリールベンジジン誘導体は例えば、次のように製造することができる。一般式(II)【化6】



〔ただし、式中、Xはヨウ素又は臭素を表わし、 R^{21} はハロゲン化ビフェニル誘導体と一般式(IV)一般式(II)におけると同意義である〕で表わされるハ★【化7】



〔ただし、式中、 R^{19} 、 R^{20} 、 Ar^1 及び Ar^2 は前記一般式(II)におけると同意義である〕で表わされるジアリールアミン化合物とを銅系触媒(銅粉末、酸化銅、ハロゲン化銅等の銅化合物)及び塩基性化合物(炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属の炭酸塩又は水酸化物)の存在下で、無溶媒又は有機溶媒(ニトロベンゼン、ジクロロベンゼン、キノリン、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン等)共存下で、180~260℃で5~30時間加熱攪拌した後、反応混合物を塩化メチレンやトルエンなどの有機溶剤に溶解し、不溶物を分離、溶剤を留去した後、残留物をアルミナカラム等で精製し、ヘキサン、シクロヘキサン等で再結晶することにより一般式(II)で表わされる含フッ素N、N、N'、N'-テトラアリールベンジジンを製造することができる。

【0018】また、ハロゲン化ビフェニル誘導体、ジアリールアミン化合物、銅系触媒及び塩基性化合物の使用量は、通常化学量論量を使用すればよいが、好ましくは、ハロゲン化ビフェニル誘導体1モルに対して、ジアリールアミン化合物2~3モル銅系触媒0.5~2モル、塩基性化合物1~2モルの範囲で使用すればよい。

【0019】一般式(II)における R^{19} 、 R^{20} 、 Ar^1 及び Ar^2 としては、例えば、次のようなものがあげられる。 R^{19} 及び R^{20} としては、それぞれ独立して、水素

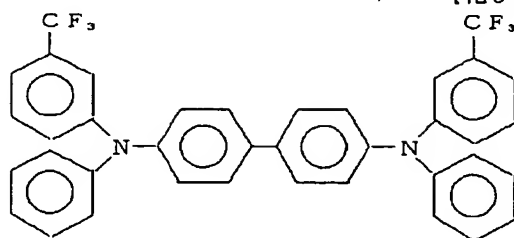
原子、メチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、tert-ブチル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ等のアルコキシ基、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、ヘptaフルオロプロピル基等のフルオロアルキル基、トリフルオロメトキシ、2,2-ジフルオロエトキシ、2,2,2-トリフルオロエトキシ、1H、1H-ペンタフルオロプロポキシ、ヘキサフルオロ-iso-プロポキシ、1H、1H-ヘptaフルオロブトキシ、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブトキシ、4,4,4-トリフルオロブトキシ等のフルオロアルコキシ基があげられ、 R^{19} 及び R^{20} の少なくとも一方は、フルオロアルキル基又はフルオロアルコキシ基である。 Ar^1 及び Ar^2 としては、例えば、それぞれ独立して R^{19} 及び R^{20} 以外の置換基を有してもよいフェニル、ビフェニル、ターフェニル、ナフチル等のアリール基があげられ、 R^{19} 及び R^{20} 以外の置換基としては、例えば、塩素、フッ素等のハロゲン原子、メチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、tert-ブチル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ等のアルコキシ基、フェニル、トリル等のアリール基があげられ、2個以上置換されていてもよい。

【0020】本発明における一般式(II)で表わされる含フッ素N、N、N'、N'-テトラアリールベンジジ

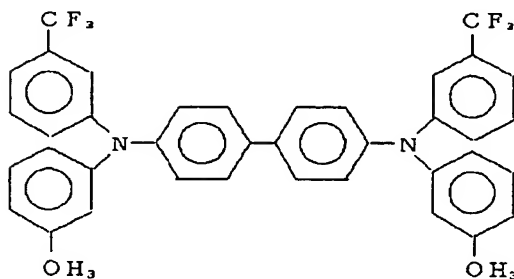
ン誘導体としては、具体的には、次のような化合物があげられる。

*【0021】

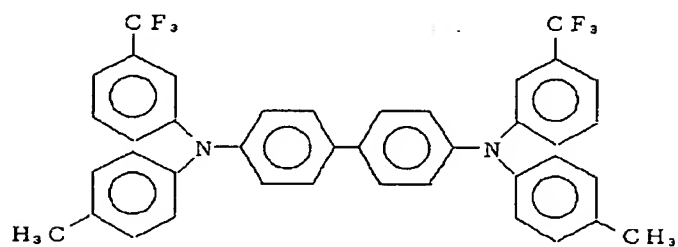
*【化8】



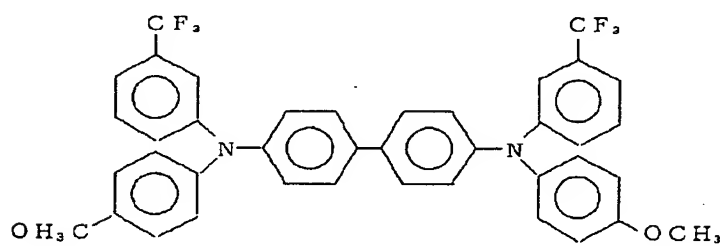
(I-1)



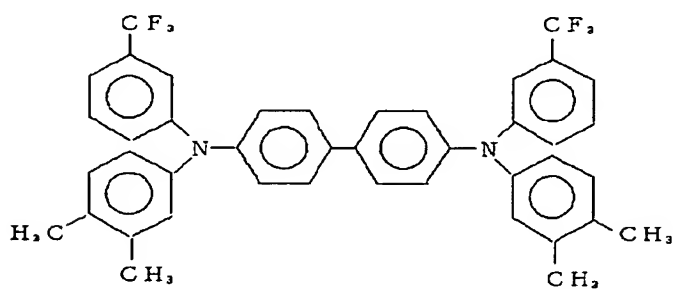
(I-2)



(I-3)



(I-4)



(I-5)

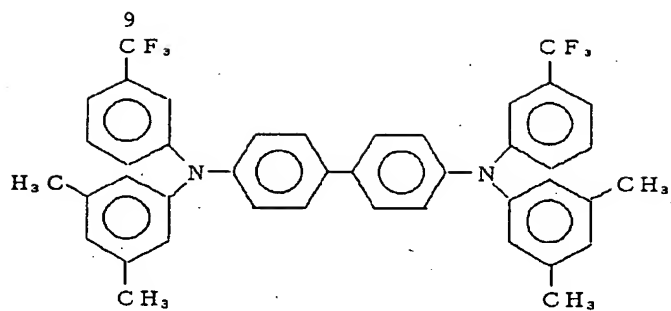
【0022】

【化9】

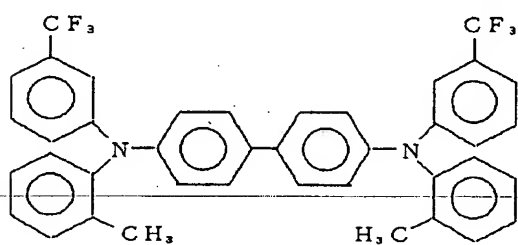
(6)

特開平6-308744

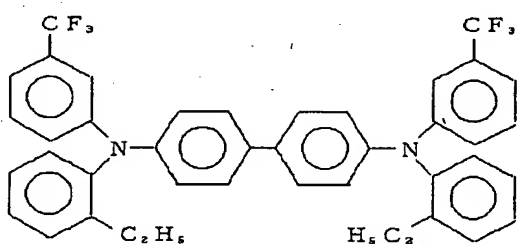
10



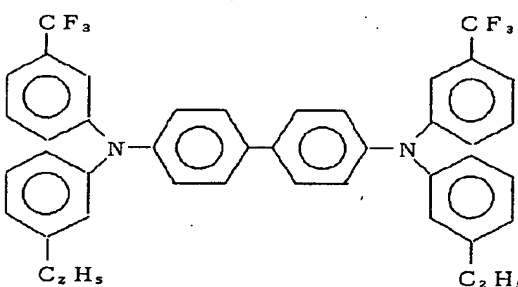
(I-6)



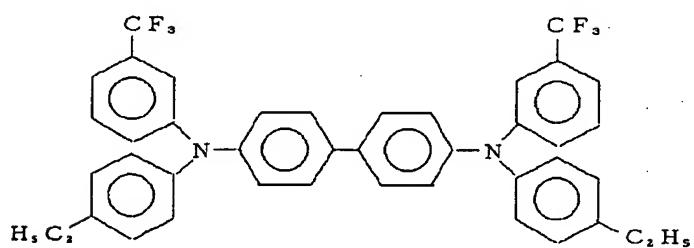
(I-7)



(I-8)



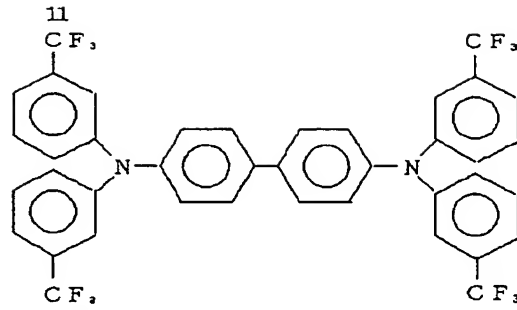
(I-9)



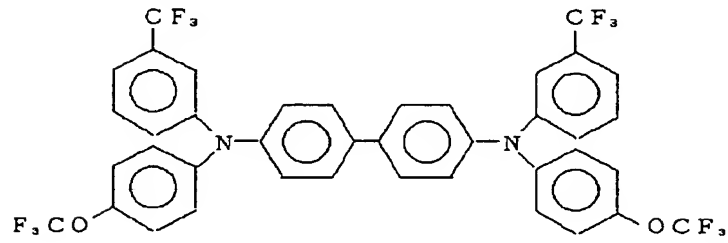
(I-10)

[0023]

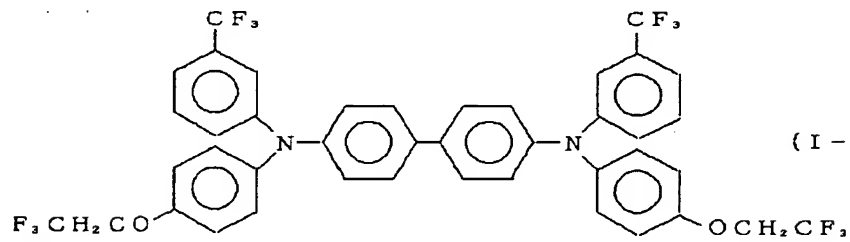
[化10]



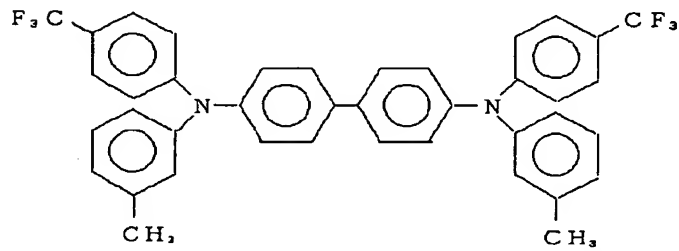
(I-11)



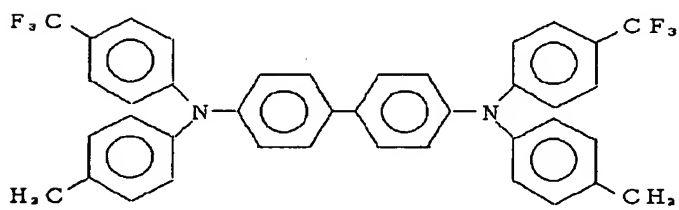
(I-12)



(I-13)



(I-14)

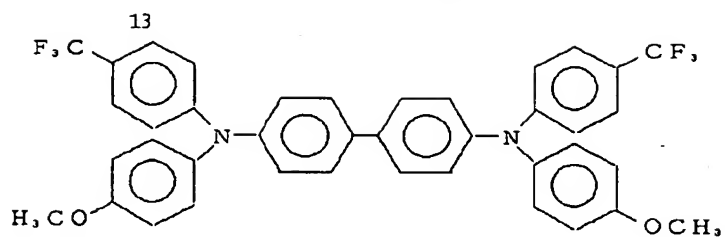


(I-15)

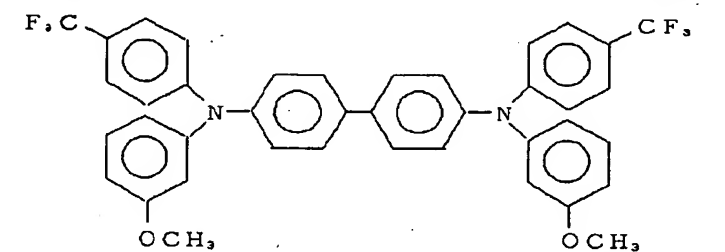
(8)

特開平6-308744

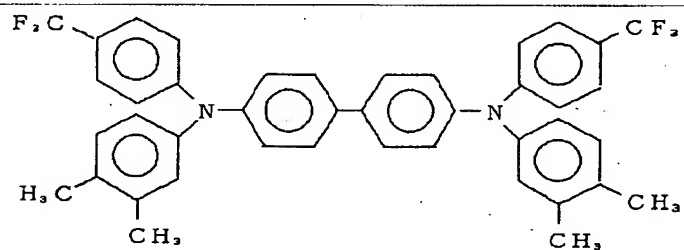
14



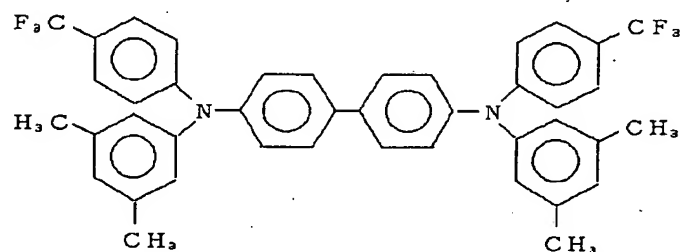
(I-16)



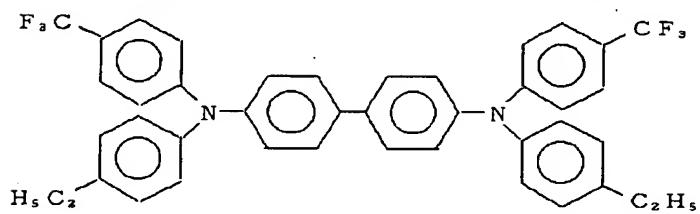
(I-17)



(I-18)



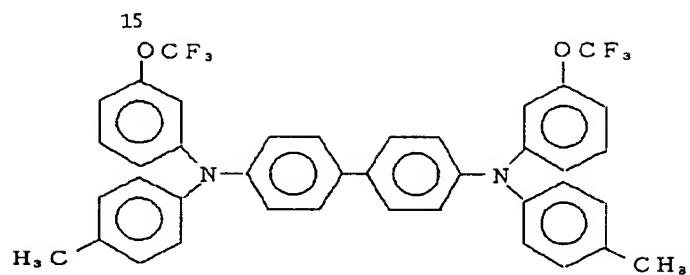
(I-19)



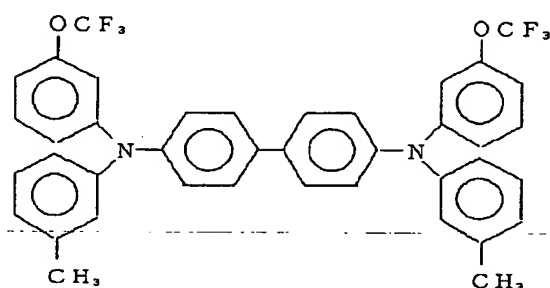
(I-20)

[0025]

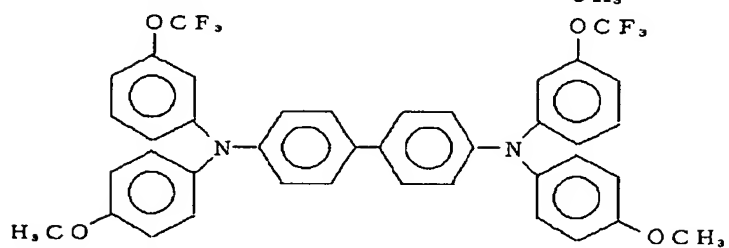
[化12]



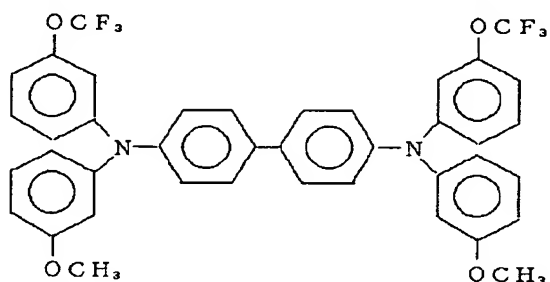
(I-21)



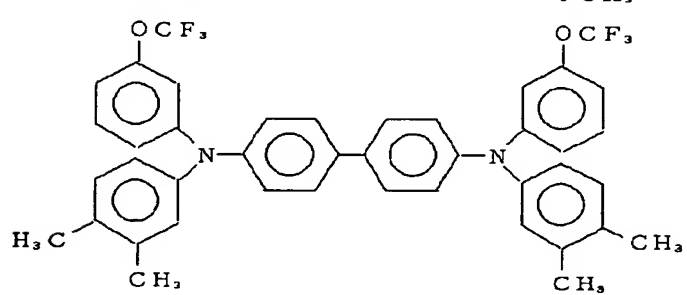
(I-22)



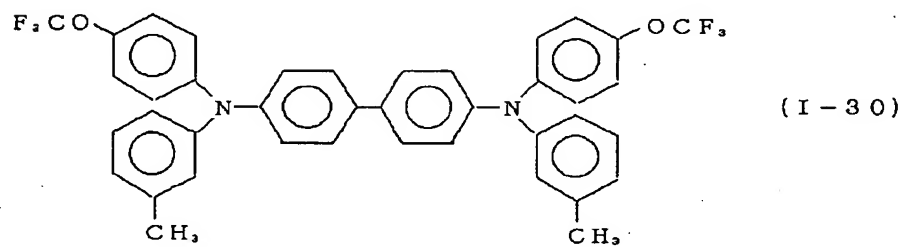
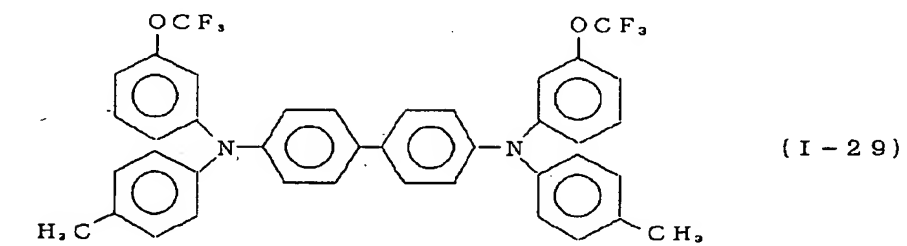
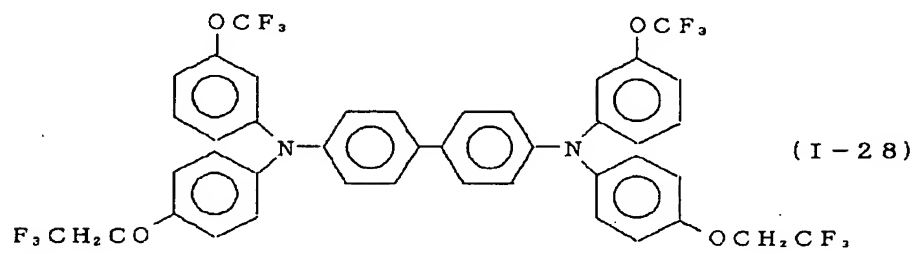
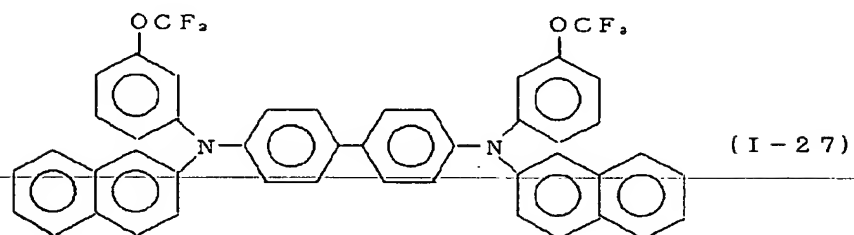
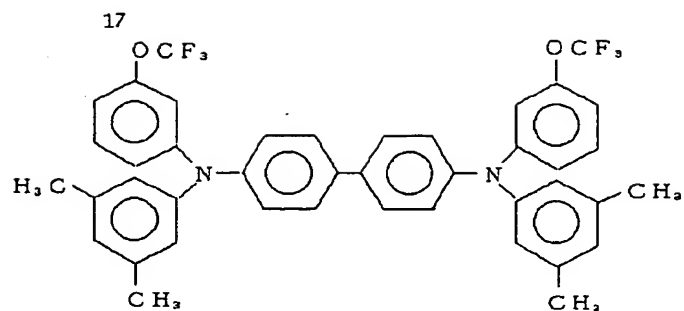
(I-23)

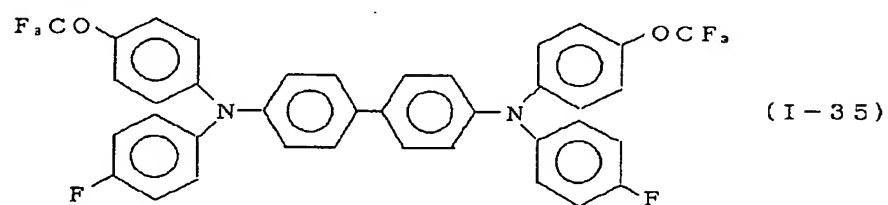
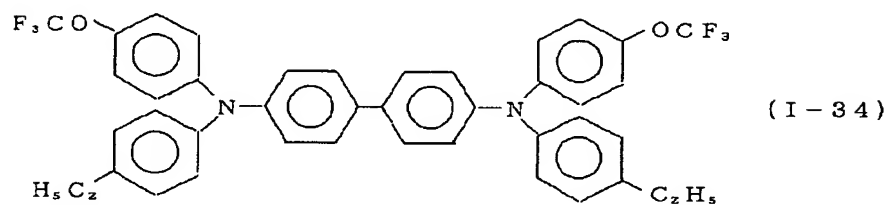
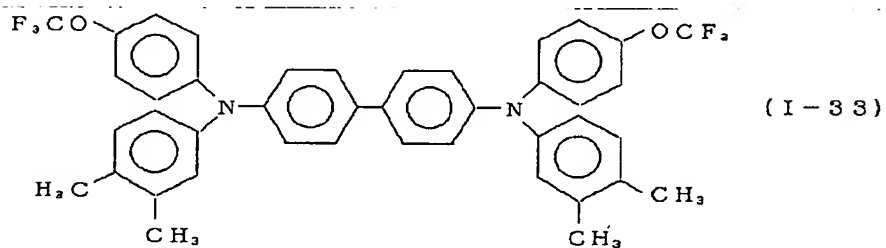
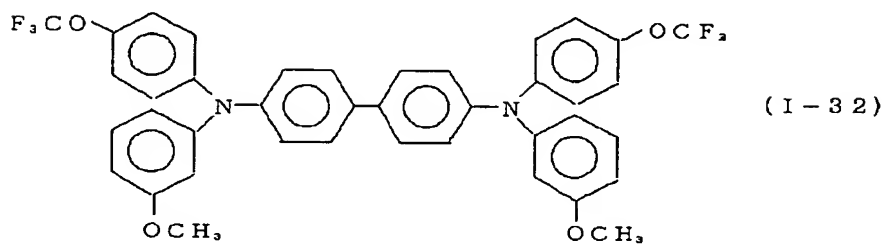
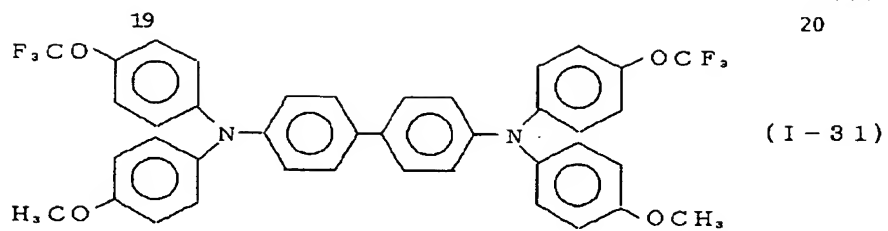


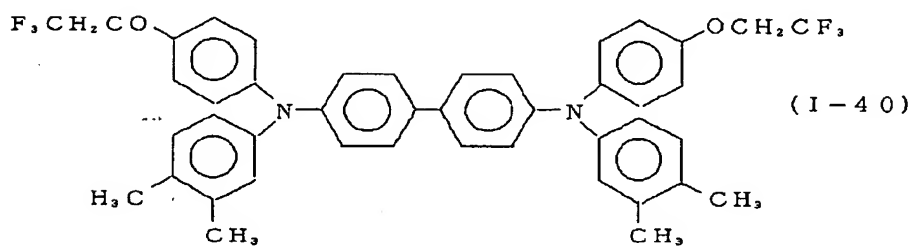
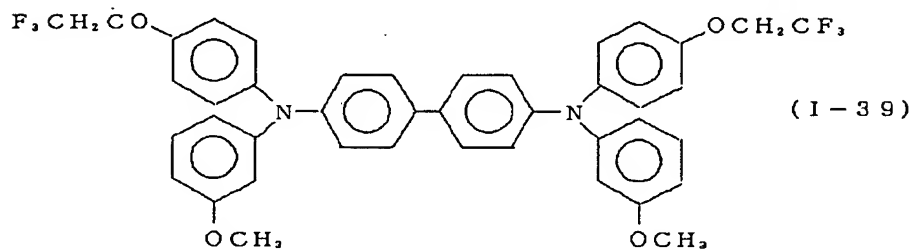
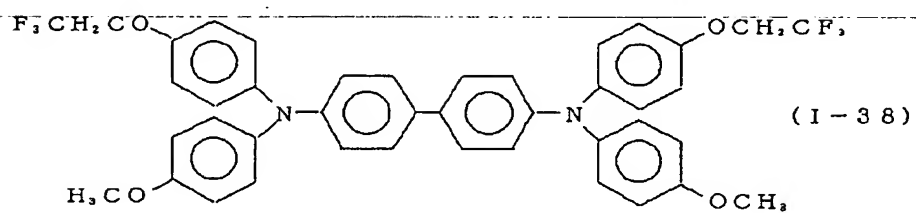
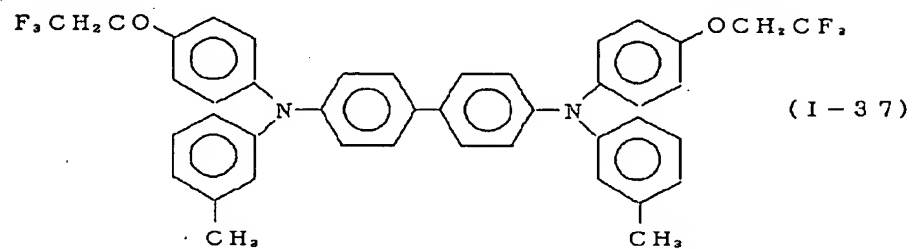
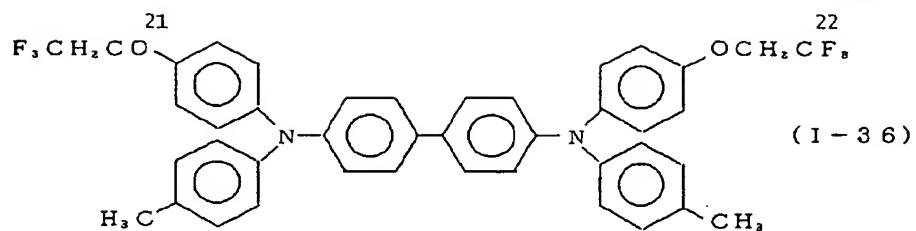
(I-24)

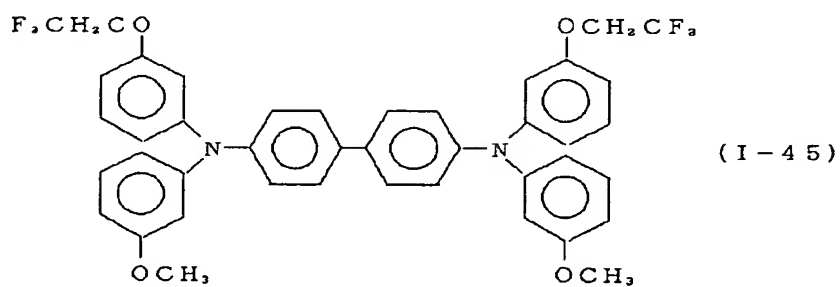
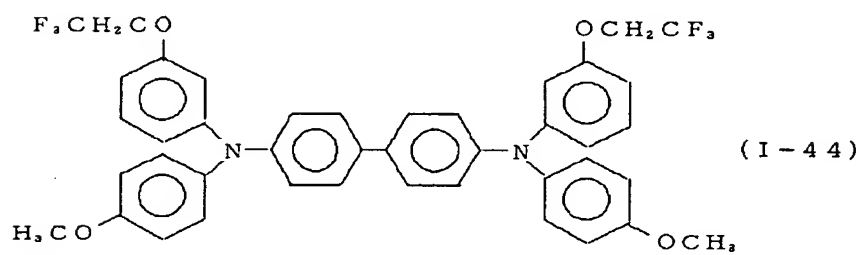
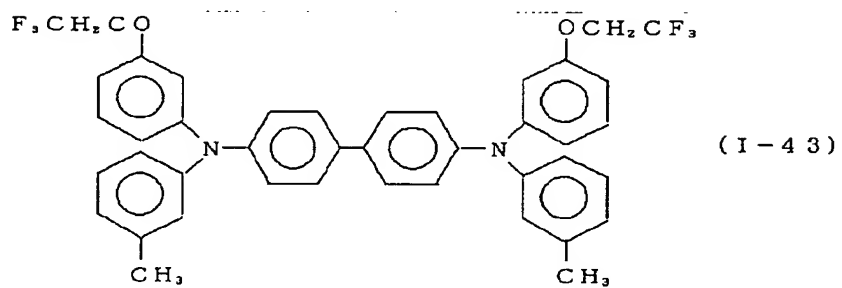
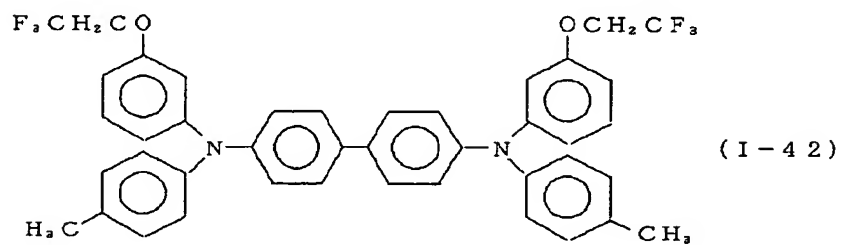
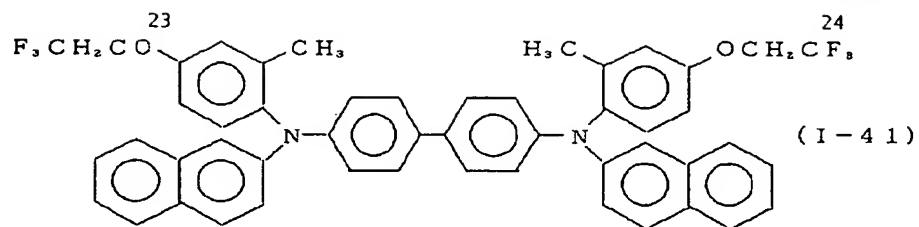


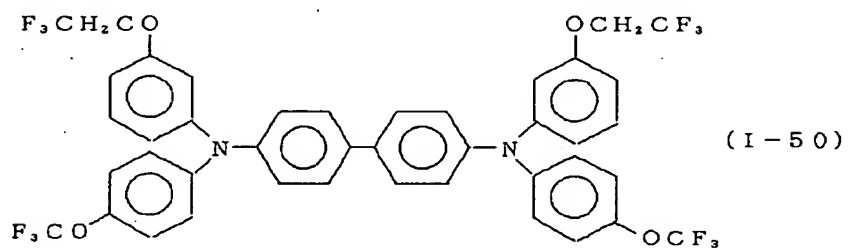
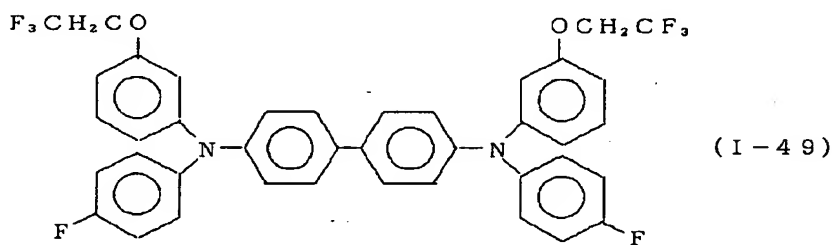
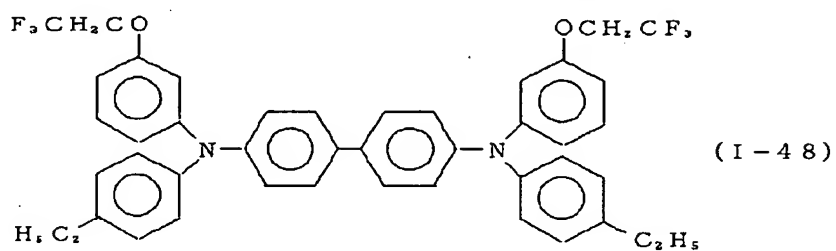
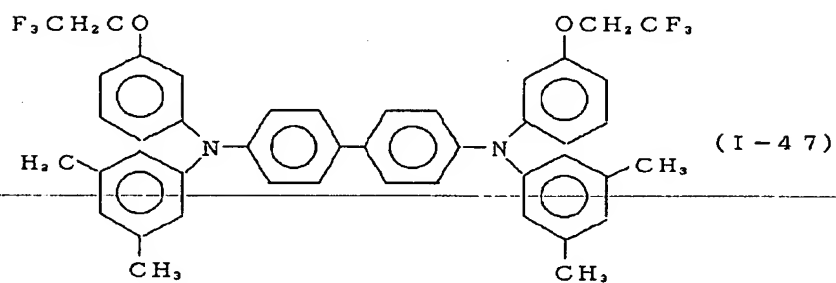
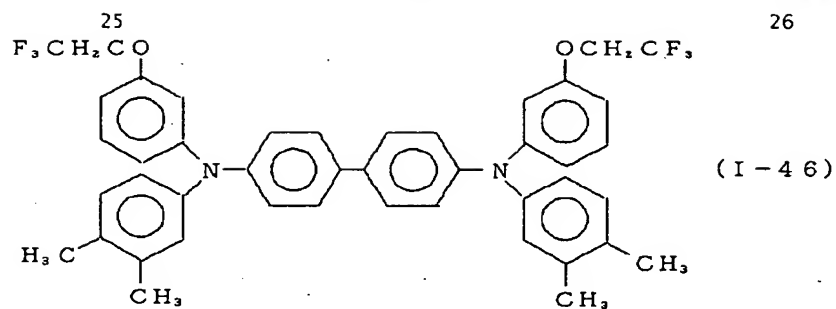
(I-25)

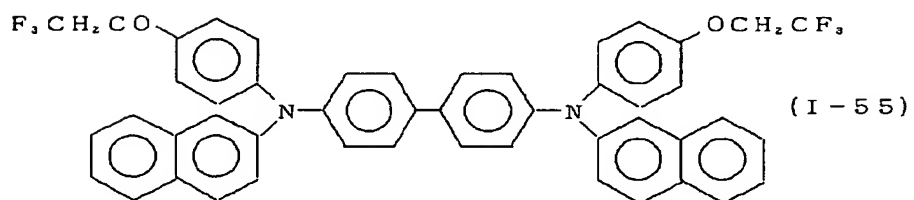
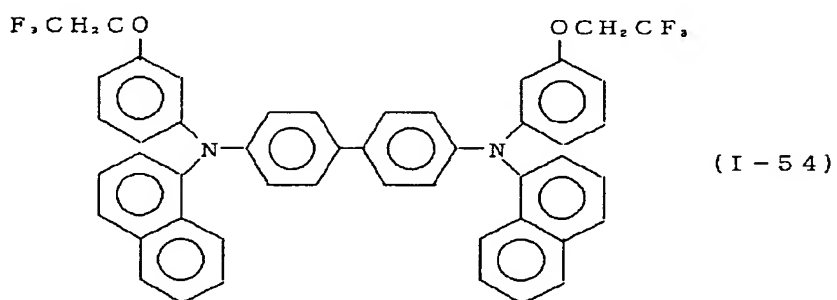
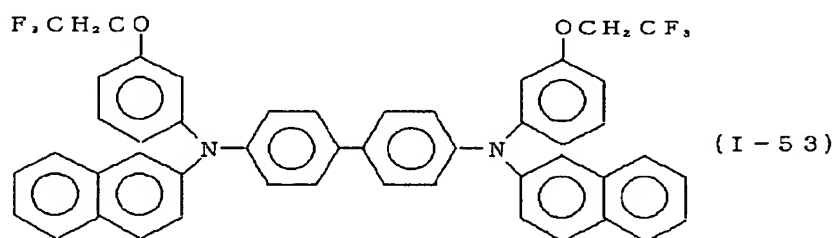
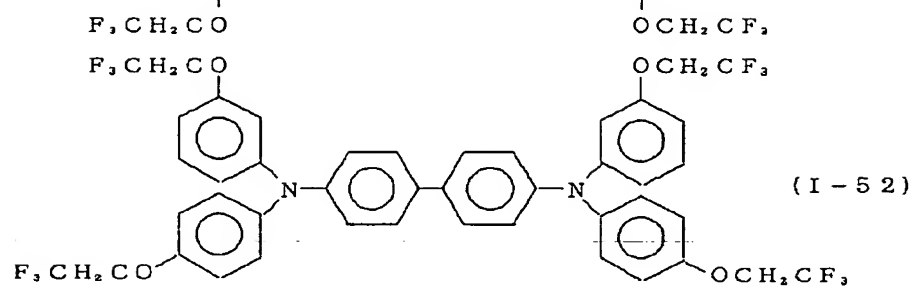
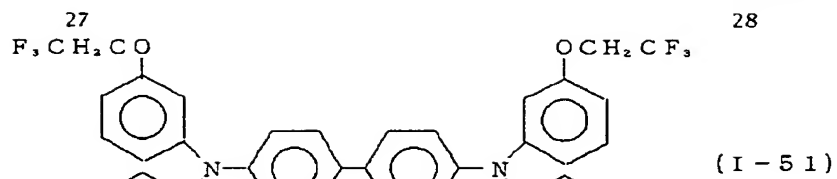


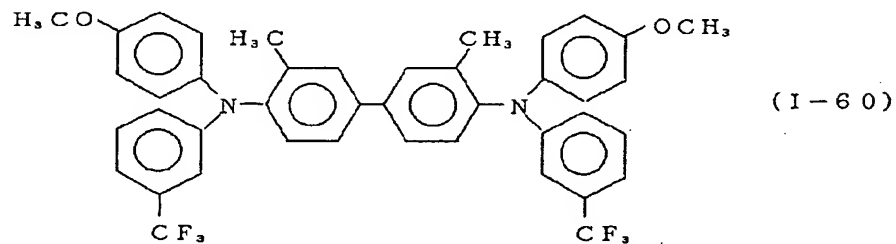
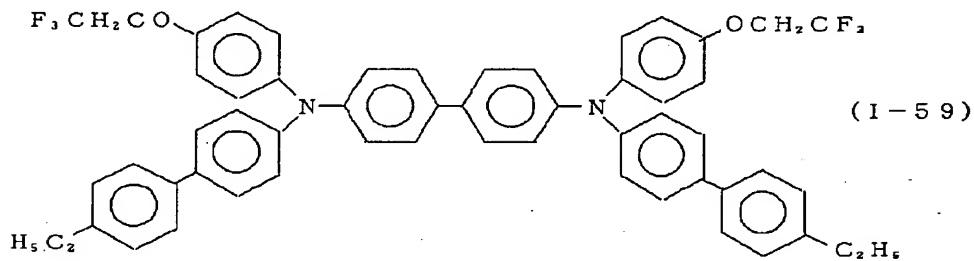
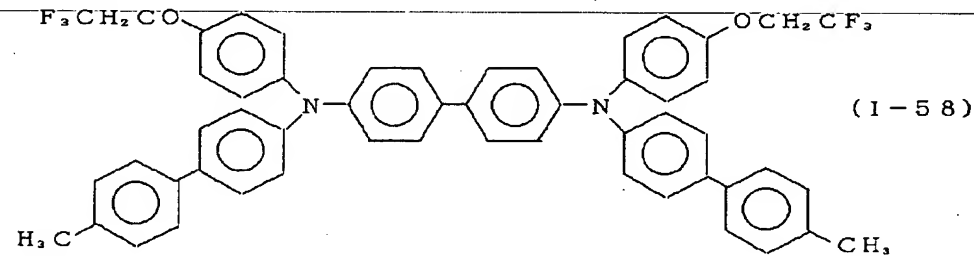
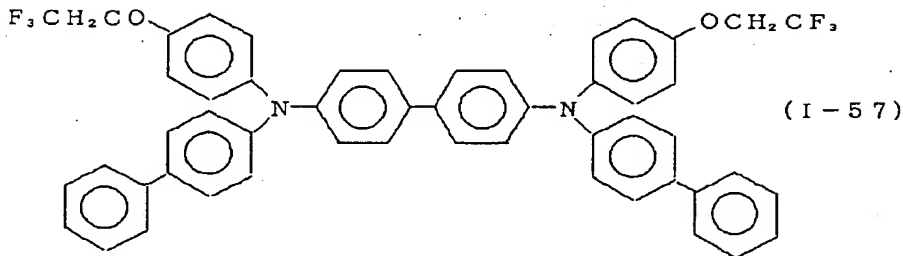
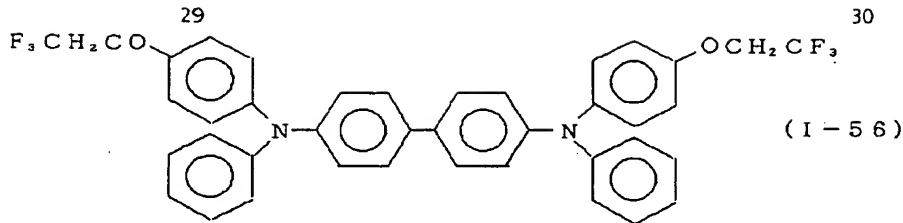












【0033】本発明の電荷輸送層用塗液においては、溶剤として、非ハロゲン系溶剤を用いることが好ましい。溶剤の沸点は、低すぎても高すぎても、浸漬塗工を行った場合に塗膜の厚さむらが生じ、位置による特性のばらつきが生ずるので、実用上問題である。したがって、沸点が35℃～180℃である溶剤が好ましく、沸点が50℃～160℃の溶剤がより好ましい。

【0034】また、塗膜を形態的にも組成的にも均一にするためには、溶剤は、前記一般式(I)で示される繰返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂及び前記一般式(II)で表わされるN、N、N'、N'-テトラ

アリールベンジジン化合物などの電荷輸送性物質を溶解できることが必要である。溶剤としては、非ハロゲン系溶剤が好ましく、中でも環状ケトン、環状エーテル及び環状アミン(例えば、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、1、4-ジオキサソ、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、3、4-ジヒドロ-2H-ピラン、モルホリン、ピリジン等)が好ましい。これらの溶剤の使用量は、電荷輸送性物質及び前記一般式(I)で示される繰返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂の総量100重量部に対して300～900重量部の範囲で用いることが好ましい。300重量部未満では、組成物

の粘度が高すぎ均一な塗膜を形成することが困難となる傾向がある。一方、900重量部を越えると、組成物の粘度が低すぎ、塗膜の膜厚が薄くなりすぎる傾向がある。

【0035】本発明の電荷輸送層用塗液において、前記一般式(1)で示される繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂は、電子写真特性を低下させない点及び皮膜特性の点から、電荷輸送性物質100重量部に対して50~450重量部の範囲で用いることが好ましい。

【0036】さらに、本発明の電荷輸送層用塗液には、公知の可塑剤、流動性付与剤、ピンホール制御剤などの添加剤を必要に応じて含有させることができる。これらの添加剤は、各々、電荷輸送性物質100重量部に対して5重量部以下で使用するのが好ましい。

【0037】本発明においては、電荷発生物質として公知のものをを用いることができるが、フタロシアニンを用いることが好ましい。前記フタロシアニンがチタニルフタロシアニンと塩素化インジウムフタロシアニンを含む混晶(フタロシアニン混晶)であることがより好ましい。以下に詳細に説明する。フタロシアニン混晶において好ましいものは、CuK α のX線回折スペクトルにおいて(a)ブラッグ角($2\theta \pm 0.2$ 度)が7.5度、22.5度、24.3度、25.3度及び28.6度に主な回折ピークを有するもの及び(b)ブラッグ角($2\theta \pm 0.2$ 度)が7.5度、24.2度及び27.3度に主な回折ピークを有するものをあげることができる。

【0038】本発明に用いるフタロシアニン混晶は、チタニルフタロシアニンと塩素化インジウムフタロシアニンをを用いて作製することができる。チタニルフタロシアニンは、例えば、次のようにして製造することができる。フタロニトリル18.4g(0.144モル)を α -クロロナフタレン120ml中に加え、次に窒素雰囲気下で四塩化チタン4ml(0.0364モル)を滴下する。滴下後、昇温し攪拌しながら200~220℃で3時間反応させた後、100~130℃で熱濾過して、 α -クロロナフタレン、メタノールで洗浄する。140mlのイオン交換水で加水分解(90℃、1時間)を行い、溶液が中性になるまでこの操作を繰り返し、メタノールで洗浄する。次に、100℃のNMPで十分に洗浄し、続いてメタノールで洗浄する。このようにして得られた化合物を60℃で真空加熱乾燥してチタニルフタロシアニンが得られる(収率46%)。

【0039】本発明で用いられる塩素化インジウムフタロシアニンは、フタロシアニン環にハロゲン等の置換基を有していてもよい。この化合物は公知の化合物であるが、これらのうち、例えば、塩素化インジウムフタロシアニンおよび塩素化インジウムハロゲンフタロシアニンの合成法は、インオーガニックケミストリー〔Inorganic Chemistry 19, 3131(1980)〕および特開昭59-44

054号公報に記載されている。塩素化インジウムフタロシアニンは、例えば、次のようにして製造することができる。フタロニトリル78.2ミリモルおよび三ハロゲン化金属15.8ミリモルを二回蒸留し脱酸素したキノリン100ml中に入れ、0.5~3時間加熱還流した後徐冷、続いて0℃まで冷した後ろ過し、結晶をメタノール、トルエン、アセトンで洗浄した後、110℃で乾燥する。

【0040】また、塩素化インジウムハロゲンフタロシアニンは、次のようにして製造することができる。フタロニトリル156ミリモルおよびInCl₃・4H₂O 7.5ミリモルを混合して300℃で、溶融してから0.5~3時間加熱してモノハロゲン金属ハロゲンフタロシアニンの粗製物を得、これをソックスレー抽出器を用いて α -クロロナフタレンで洗浄する。

【0041】本発明において、チタニルフタロシアニンおよび塩素化インジウムフタロシアニンを含むフタロシアニン混晶の組成比率は、帯電性、暗減衰、感度等の電子写真特性の点からチタニルフタロシアニンの含有率が、20~95重量%の範囲であることが好ましく、50~90重量%の範囲であることがより好ましく、65~90重量%の範囲が特に好ましく、75~90重量%の範囲であることが最も好ましい。

【0042】フタロシアニン混晶はアシッドベースティング法により製造することができる。例えば、チタニルフタロシアニンと塩素化インジウムフタロシアニンの混合物1gを濃硫酸50mlに溶解し室温で攪拌した後、これを氷水で冷却したイオン交換水1リットル中に約1時間、好ましくは40分~50分で滴下し再沈させる。一晚放置後、デカンテーションにより上澄み液を除去した後、遠心分離により沈殿物を回収する。その後洗浄水としてのイオン交換水で、洗浄水の洗浄後のpHが2~5でかつ伝導率が5~500 μ S/cmとなるまで沈殿物を繰り返し洗う。ついでメタノールで十分に洗浄した後、60℃で真空加熱乾燥し粉末を得る。pHが2未満または5を超える場合は、帯電性、暗減衰、感度等が劣る。また、伝導率が5 μ S/cm未満又は500 μ S/cmを超える場合は、帯電性、暗減衰、感度等が劣る。

【0043】このようにして得られた沈殿物を有機溶剤で処理することによって結晶変換し、本発明に用いるブラッグ角($2\theta \pm 0.2$ 度)が7.5度、22.5度、24.3度、25.3度及び28.6度に主な回折ピークを有するフタロシアニンを得ることができる。例えば、沈殿物1gを有機溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドン10mlに入れ加熱攪拌する(上記粉末/溶剤(重量比)は、1/1~1/100である)。加熱温度は50℃~200℃、好ましくは80℃~150℃であり、加熱時間は1時間~12時間、好ましくは1時間~6時間である。加熱攪拌終了後ろ過しメタノールで洗浄し60℃で真空加熱乾燥しフタロシアニン結晶700mg

を得ることができる。本処理に用いられる有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、*n*-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類、アセトートセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、フェノール、クレゾール、アニソール、ニトロベンゼン、アセトフェノン、ベンジルアルコール、ビリジン、*N*-メチル-2-ピロリドン、キノリン、テトラリン、ピコリン等の非塩素系有機溶剤、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、四塩化炭素、クロロホルム、クロロメチルオキシラン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの塩素系有機溶剤などが挙げられる。これらのうち芳香族炭化水素及び非塩素系有機溶剤が好ましく、そのうちでも*N*-メチル-2-ピロリドン、ビリジン、トルエン及びテトラリンが好ましい。

【0044】また、沈殿物を芳香族系有機溶剤-水の混合溶媒で処理することによって結晶変換し、本発明に用いられるブラッグ角($2\theta \pm 0.2$ 度)が7.5度、24.2度及び27.3度に主な回折ピークを有するフタロシアニンを得ることができる。芳香族系有機溶剤と水の使用割合は、結晶変換効率の点から、芳香族系有機溶剤/水(重量比)が1/99~99/1であることが好ましく、50/50~99/1であることがより好ましい。また、水に対する沈殿物の量は、1~50重量%であることが好ましい。本処理は、20℃~100℃の芳香族系有機溶剤-水の混合溶媒を沈殿物に1時間以上接触させることにより行うことができる。また、接触方法としては、スターラによる加熱攪拌、または、ボールミル等によるミリングでもよい。本処理に用いられる芳香族系有機溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。

【0045】本発明は、また、導電性支持体上に電荷発生層及び電荷輸送層を有する電子写真感光体において、電荷輸送層が上記のようにして調合した電荷輸送層用塗液を用いて形成した電荷輸送層である電子写真感光体に関する。以下に、この電子写真感光体を詳細に説明する。

【0046】電子写真感光体は、導電性基体上に必要に応じて下引き層を設けた後に電荷発生層及び電荷輸送層を形成することによって得られるものである。ここで、導電性基体としては、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル等の金属、導電処理した紙又はプラスチックのフィルム、シート及びシームレスベルト、アルミニウム等の金

属箔を積層したプラスチックフィルム、シート及びシームレスベルト、金属板のフィルム状シート及びシームレスベルト、金属ドラムなどの導電体を使用することができる。

【0047】上記のような導電性基体上に、通常使用されるような公知の下引き層を設けることができる。下引き層としては、例えば、酸化チタン、酸化アルミニウム、ジルコニア、チタン酸、ジルコン酸、ランタン鉛、チタンブラック、シリカ、チタン酸鉛、チタン酸バリウム等の微粒子、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、カゼイン、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、セルロース、ポリビニルブチラール樹脂等の成分を使用することができる。これらの微粒子や樹脂を単独で又は2種以上混合して使用することができる。特に、微粒子を用いると、微粒子に樹脂が吸着され、平滑な皮膜を得ることができるため、微粒子と樹脂を併用することが望ましい。

【0048】下引き層を形成する方法として、前記微粒子及び/又は樹脂を溶剤に分散、溶解した溶液を導電性基体上に浸漬塗工法、スプレー塗工法、ロール塗工法、アブリケータ塗工法、ワイヤバー塗工法などの塗工法を用いて塗工し、乾燥して形成することができる。

【0049】このとき用いる溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、トルエン、酢酸エチル、トルエン、キシレン、1-メトキシ-2-エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、メタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ブチルアルコール等の溶剤が挙げられる。下引き層の厚さは、通常、0.01~20.0μm、好ましくは0.1~3.0μmである。この厚さが0.01μm未満であると、下引き層を均一に形成するのが困難になり、20.0μmを超えると、電子写真特性が低下する傾向にある。

【0050】上記のようにして下引き層を形成した後、この層の上に電荷発生層及び電荷輸送層を、順次積層し、形成することができる。

【0051】電荷発生層を電荷発生物質のみを用いて形成する場合には、真空蒸着法等が用いられ、また、電荷発生層を電荷発生物質と他の成分とを用いて形成する場合には、前記光導電性物質、結合剤及び可塑剤並びに硬化触媒、流動性付与剤、ピンホール制御剤などの必要に応じて使用される添加剤を、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、1-メトキシ-2-エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、メタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ブチルアルコール等の溶剤及びこれらの混合溶剤に均一に溶解又は分散させた電荷発生層形成用塗液を調製し、該塗液を下引き層の上に浸漬塗工法、スプレー塗工法、ロール塗工法、アブリケータ塗工法、ワイヤバー塗工法などの塗工法等

を用いて塗工し、乾燥して形成することができる。

【0052】結合剤としては、例えば、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリレート樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリイソブレン樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリクロロブレン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、エチルセルロース樹脂、ニトロセルロース樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ホルマール樹脂、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニル/塩化ビニル共重合体、ポリエステルカーボネート樹脂などが挙げられる。また、熱及び/又は光硬化性樹脂も使用できる。いずれにしても、電気絶縁性で通常の状態で皮膜を形成しうる樹脂であれば、特に制限はない。

【0053】上記のように、電荷発生層を電荷発生物質と他の成分とを用いて形成する場合には、電荷発生層中の結合剤樹脂は、光導電性物質100重量部に対して5~200重量部とすることが好ましく、10~100重量部とすることがより好ましい。5重量部未満では、電荷発生層の皮膜が不均一となりやすく、画質が劣る傾向がある。200重量部を越えると、感度が低下し、残留電位が高くなる傾向がある。

【0054】可塑剤としては、ハロゲン化パラフィン、ジメチルナフタリン、ジブチルフタレート等が挙げられる。硬化触媒としては、メタンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸等のスルホン酸系が挙げられる。また、流動性付与剤としては、モダフロー（モンサントケミカル社製）、アクロナール4F（バスター社製）等が挙げられる。さらに、ピンホール制御剤としては、ベンゾイン、ジメチルフタレート等が挙げられる。これらは、各々、前記光導電性物質に対して5重量部以下で使用するのが好ましい。

【0055】電荷発生層の厚さは、通常、0.01~2.0 μ m、好ましくは0.1~0.8 μ mである。この厚さが0.01 μ m未満であると、電荷発生層を均一に形成するのが困難になりやすく、2.0 μ mを越える

と、電子写真特性が低下する傾向がある。

【0056】上記のようにして電荷発生層を形成した後、この層の上に、さらに上記のようにして製造した電荷輸送層用塗液を浸漬塗工法、スプレー塗工法、ロール塗工法、アブリータ塗工法、ワイヤバー塗工法等の塗工法を用いて塗工し、乾燥して形成することができる。

【0057】電荷輸送層の厚さは、通常5~50 μ m、好ましくは8~35 μ mである。この厚さが5 μ m未満であると、初期に電位が低くなりやすく、50 μ mを越えると、電子写真特性が低下する傾向がある。

【0058】本発明の電子写真感光体において、耐摩耗性の点から、電荷輸送層の上にさらに保護層を形成してもよい。保護層の膜厚は、0.01~10 μ m、好ましくは0.1~3 μ mである。この厚さが0.01 μ m未満では、保護層の効果がなく、耐久性に劣り、10 μ mを越えると、感度が低下し、残留電位が増大する傾向がある。

【0059】本発明の電子写真感光体を用いて印字を行う場合には、従来と同様に帯電、露光を行った後、現像を行い、普通紙上に画像を転写し、定着すればよい。

【0060】

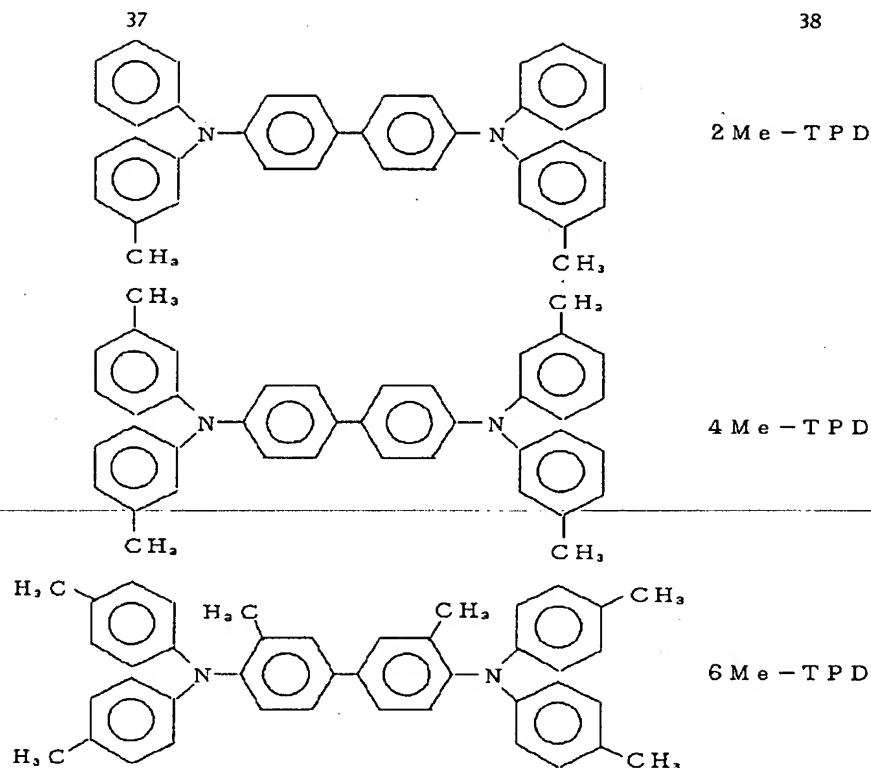
【実施例】以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0061】〔電荷輸送性物質の溶解度試験1〕本発明に係わる前記記載の電荷輸送性物質（CT材）の各種溶媒に対する溶解度を表1に示す。溶解度試験は、各材料1ミリモルを秤取し、これに溶媒を加えて10分間振動攪拌した後目視にてその溶解性を調べた。表1に記載の数字は、1ミリモルの各種材料が溶けるのに要した溶媒量であり、数字が小さい程高溶解性であることを示す。

【0062】〔電荷輸送性物質の溶解度試験2〕フルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基を含まない下記のN, N, N', N'-テトラアリールベンジジン誘導体（2Me-TPD, 4Me-TPD, 6Me-TPD）について上記と同様の溶解度試験を行った。結果を表1に示す。

【0063】

【化20】



【0064】

* * 【表1】

表 1

	CT材	分子量	テトラヒドロフラン(ml)	1,4-ジオキサン(ml)	クロロホルム (ml)	アセトン(ml)	アセトニトリル(ml)
溶解度試験 1	I-3	652	1.2	11.0	1.0	10.0	95
	I-4	684	1.2	1.5	1.5	14.0	90
	I-29	684	1.0	1.0	1.0	1.0	80
	I-31	716	2.4	5.0	3.0	5.0	120
	I-36	712	0.6	1.5	0.5	0.5	50
	I-37	712	0.6	1.0	0.5	0.6	60
	I-56	684	0.7	1.0	1.0	1.0	70
	I-60	713	1.2	3.5	1.5	1.0	90
溶解度試験 2	2Me-TPD	516	4.5	1.0	2.0	不溶	不溶
	4Me-TPD	544	1.0	2.0	3.0	不溶	不溶
	6Me-TPD	572	4.0	6.0	1.0	不溶	不溶

【0065】〔電荷輸送層用塗液の溶解性試験〕本発明におけるポリカーボネート樹脂BP-PC（一般式（1）でR'及びR'がメチル基、R'~R'が水素原子、k/mが85/15であり、Mwが75,000）

（出光興産社製）、電荷輸送性物質（I-36）及びテ

トラヒドロフラン溶剤からなる電荷輸送層用塗液の溶解性の全固形分濃度（wt%）依存性を調べた。結果を表2に示す。

【0066】〔電荷輸送層用塗液の比較溶解性試験〕電荷輸送層用塗液の樹脂としてビスフェノールA型ポリカ

ーボネートを用いる以外は上記と同じ組成で電荷輸送層用塗液の溶解性の全固形分濃度（wt%）依存性を調べた。結果を表2に示す。

【0067】

【表2】

樹脂	全固形分(%)	溶解性
BP-PC	14.0	可溶
BP-PC	16.0	可溶
BP-PC	18.0	可溶
BP-PC	20.0	可溶
レキサン141-111	14.0	可溶
レキサン141-111	16.0	難溶
レキサン141-111	18.0	不溶

【0068】製造例1

チタニルフタロシアニン0.75gおよび塩化インジウムフタロシアニン0.25gからなるフタロシアニン混合物1gを硫酸50mlに溶解し室温で30分攪拌した後、これを氷水で冷却したイオン交換水1リットルに、約40分で滴下し再洗させた。さらに冷却下で1時間攪拌後、一晚放置した。デカンテーションにより上澄み液を除去後、遠心分離により沈殿物を分離し、700mgの沈殿物を得た。1回目の洗浄として、沈殿物700mgに洗浄水としてのイオン交換水120mlを加え攪拌し、次いで、遠心分離により沈殿物と洗浄水を分離除去した。同様の洗浄操作をさらに5回続けて行った。6回目の操作における分離除去した洗浄水（すなわち洗浄後の洗浄水）のpH及び伝導率を測定した（23℃）。pHの測定には、横河電機社製モデルPH51を使用した。また、伝導率の測定は、柴田科学器械工業社製モデルSC-17Aを使用した。洗浄水のpHは3.3であり、伝導率は、65.1μS/cmであった。その後、メタノール60mlで3回洗浄した後60℃で4時間真空加熱乾燥した。つぎにこの真空乾燥物1gをイソプロピルアルコール10mlに入れ90℃で8時間加熱攪拌し、ろ過後、メタノールで洗浄して60℃で4時間真空加熱乾燥し、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2$ 度）が7.5度、22.5度、24.3度、25.3度及び28.6度に主な回折ピークを有するフタロシアニン結晶を得た。この結晶のX線回折スペクトルを図1に示した。

【0069】製造例2

同様に、上記真空乾燥物1gにイオン交換水9.0g及びトルエン86gを加え、60℃で8時間加熱攪拌し、ろ過後、メタノールで洗浄して60℃で4時間真空加熱乾燥し、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2$ 度）が7.5度、24.2度及び27.3度に主な回折ピークを有するフタロシアニン結晶を得た。この結晶のX線回折スペクトルを図2に示した。

【0070】実施例1

製造例1で製造したフタロシアニン1.5g、ポリビニルブチラル樹脂エスレックBL-S（積水化学社製）0.9g、メラミン樹脂ML351W（日立化成工業社製）0.1g、エチルセロソルブ49g及びテトラヒドロフラン49gを配合し、ボールミルで分散した。得られた分散液を浸漬法によりアルミニウム板（導電性基材100mm×100mm×0.1mm）上に塗工し、140℃で1時間乾燥して厚さ0.5μmの電荷発生層を形成した。前記記載の電荷輸送性物質、I-36、1.5g、ポリカーボネート樹脂BP-PC（出光興産社製）1.5gおよびテトラヒドロフラン15.5gを配合して得られた塗布液を上記基板上に浸漬法により塗工し、120℃で1時間乾燥して厚さ20μmの電荷輸送層を形成した。電子写真特性（感度、残留電位、暗減衰率、光応答性）は、シンシア30HC（ジェンテック社製）により評価した。コロナ帯電方式で感光体を-650Vまで帯電させ、780nmの単色光を50ms感光体に露光し種々の特性測定を行った。上記の特性の定義は、以下の通りである。感度（ E_{50} ）は、初期帯電電位-650Vを露光0.2秒後に半減させるのに要する780nmの単色光の照射エネルギー量であり、残留電位（ V_r ）は、同波長の20mJ/m²の単色光を50ms露光し、露光0.2秒後に感光体の表面に残る電位である。暗減衰率（DDR）は、感光体の初期帯電電位-650Vと初期帯電後暗所1秒放置後の表面電位 V_1 （-V）を用いて（ $V_1/650$ ）×100と定義した。光応答性（ $T_{1/2}$ ）は、波長780nmの20mJ/m²の単色光を50ms露光し、初期帯電電位-650Vを半減させるのに要する時間（sec）と定義した。また、画質は、画像評価機（負帯電、反転現像方式）を用いてかぶり、黒点、白抜け、黒地の画像濃度で評価した。表面電位を-700V、バイアス電位を-600Vとした。黒地の画像濃度は、マクベス反射濃度計（A division of Kollmergen Corporation社製）で評価した。結果を表3に示した。

【0071】実施例2

実施例1において製造例2で得られたフタロシアニン、電荷輸送性物質、I-37及び電荷輸送層用塗液の溶剤として1、4-ジオキサンを用いた以外は実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表3に示した。

【0072】実施例3

実施例1においてπ型無金属フタロシアニン（東洋インキ製造株式会社製）、電荷輸送性物質、I-56及び電荷輸送層用塗液の溶剤としてテトラヒドロフランとシクロヘキサノンの重量比1:1混合溶剤を用いた以外は実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表3に示した。

【0073】比較例1～3

50 電荷輸送層用塗液に用いるポリカーボネート樹脂、BP

-PCをビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂、レキサン141-111(GE社)に代え、該塗液の配合割合を電荷輸送性物質2.0部、レキサン141-111 12.0部及び電荷輸送層用溶剤24部に代えた以外は*

*実施例1に準じて電子写真感光体を製造し評価した。その結果を表3に示した。

【0074】

【表3】

表 3

	電荷輸送性物質	E ₅₀ (mJ/m ²)	V _r (-V)	DDR (%)	T _{1/2} (ms)	画 質			
						かぶり	黒点	白抜け	画像濃度
実施例1	I-36	3.0	68	93.1	19	良好	良好	良好	1.3
実施例2	I-37	2.3	60	91.7	14	良好	良好	良好	1.4
実施例3	I-56	4.0	70	90.2	22	良好	良好	良好	1.4
比較例1	I-36	5.7	150	84.5	63	多発	多発	多発	1.2
比較例2	I-37	5.0	135	85.6	55	多発	多発	多発	1.3
比較例3	I-56	7.2	182	84.1	87	多発	多発	多発	1.3

【0075】

【発明の効果】本発明の電荷輸送層用塗液は溶解性、相溶性に優れ、また、該塗液を用いて製造した電子写真感光体は、優れた画質を与える。したがって、本発明の電

子写真感光体は、高速応答性、高画質を必要とする高速プリンタへ極めて有利に適用することができる。さらに、本発明の電荷輸送層用塗液は、塩素系溶剤等のいわゆるハロゲン系溶剤を用いないことにより、環境保護に

多いに寄与することができる。

* 回折図である。

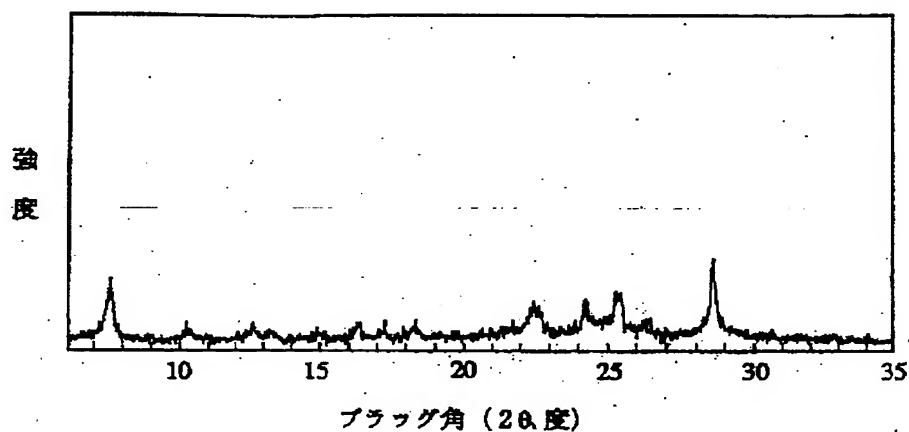
【図面の簡単な説明】

【図2】製造例2により製造したフタロシアニンのX線

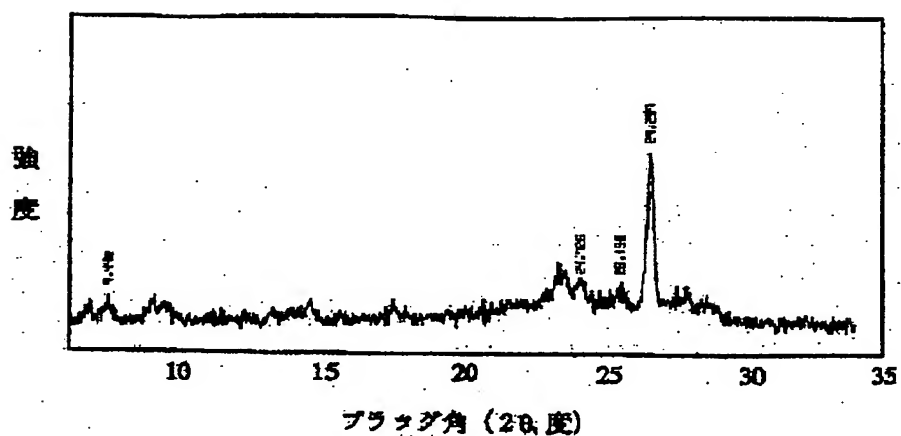
【図1】製造例1により製造したフタロシアニンのX線*

回折図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 板垣 幹男
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 松井 恵
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 遠藤 圭一

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎工場内

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)